



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt : 93403030.5

⑤① Int. Cl.⁵ : **C01G 25/00, C01G 25/02,
B01J 23/10**

⑳ Date de dépôt : 15.12.93

③① Priorité : 21.12.92 FR 9215376

④③ Date de publication de la demande :
06.07.94 Bulletin 94/27

⑧④ Etats contractants désignés :
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL
PT SE**

⑦① Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

⑦② Inventeur : **Chopin, Thierry**
44, rue Auguste Poulain,
Résidence Clos Lendit
F-93200 Saint-Denis (FR)
Inventeur : **Touret, Olivier**
20, rue Général Guillaumat
F-17000 La Rochelle (FR)

⑦④ Mandataire : **Dubruc, Philippe et al**
RHONE-POULENC CHIMIE
Service IOM/BREVETS,
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie (FR)

⑤④ **Composition à base d'un oxyde mixte de cérium et de zirconium, préparation et utilisation.**

⑤⑦ L'invention concerne de nouvelles compositions à base d'un oxyde mixte de cérium et de zirconium (solutions solides) présentant des surfaces spécifiques très élevées, c'est à dire au moins supérieures à 80 m²/g et de préférence d'au moins 100 m²/g ou même 150 m²/g, lesdites surfaces étant par ailleurs stables thermiquement. Les quantités de zirconium en solution solide dans l'oxyde de cérium peuvent être très importantes, par exemple comprises entre 1 et 60 % atomique. Elles sont obtenues selon un procédé consistant à chauffer un mélange aqueux contenant, dans les proportions stoechiométriques requises, un composé soluble de cérium, tel que du nitrate cérique, et un composé soluble du zirconium, tel que du nitrate de zirconyle, à récupérer, notamment par filtration, le produit de réaction ainsi formé, puis enfin, éventuellement, à calciner ce produit. Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme catalyseurs et/ou supports de catalyseurs, en particulier dans le domaine de la post-combustion automobile.

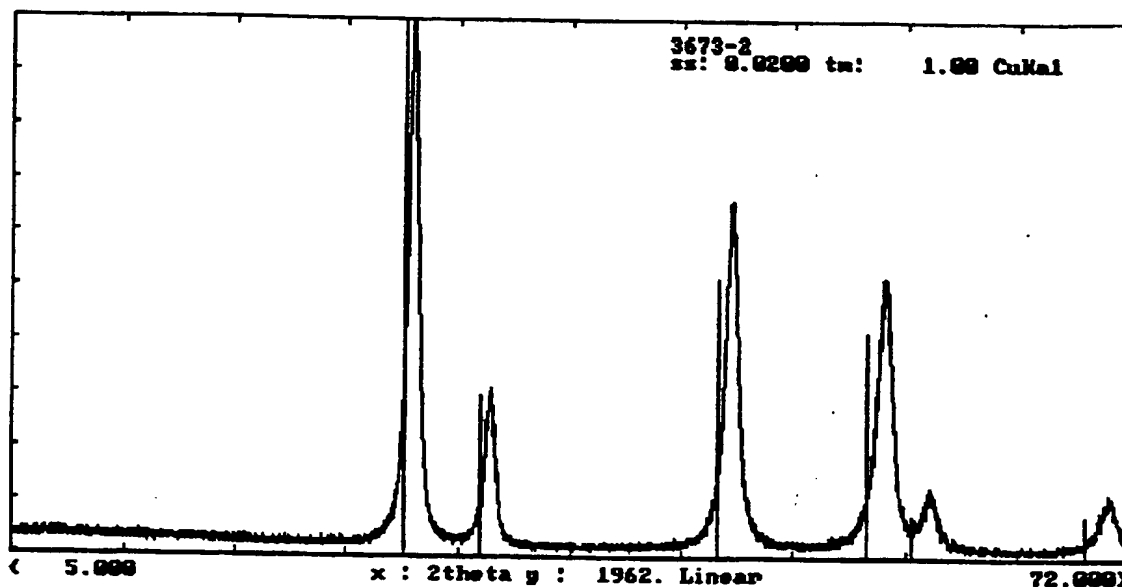


Fig. 3

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

EP 0 605 274 A1

La présente invention concerne, à titre de produits industriels nouveaux et utiles, de nouvelles compositions à base d'oxydes mixtes de cérium et de zirconium, et éventuellement d'yttrium, présentant notamment des surfaces spécifiques améliorées, en particulier des surfaces spécifiques élevées et stables thermiquement.

Elle concerne également un procédé pour l'obtention de telles compositions, ainsi que l'utilisation de ces dernières, notamment dans le domaine de la catalyse, en tant que catalyseurs mêmes et/ou supports de catalyseurs.

L'oxyde de cérium et l'oxyde de zirconium apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement importants et intéressants; ainsi, à titre d'exemple, ils sont tous deux de plus en plus fréquemment rencontrés, seuls ou conjointement, dans de nombreuses compositions pour catalyseurs dits multifonctionnels, notamment les catalyseurs destinés au traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en particulier des oxydes d'azote également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois voies"). On notera que de tels catalyseurs, tant au niveau de leurs compositions que de leur principe de fonctionnement, ont déjà été largement décrits dans la littérature et ont fait l'objet de nombreux brevets et/ou demandes de brevets. Même si les raisons scientifiques qui ont été avancées à ce jour pour tenter d'expliquer ce fait apparaissent encore quelque peu incertaines, voire parfois contradictoires, il semble pourtant maintenant bien établi que les catalyseurs industriels "trois voies" qui contiennent à la fois de l'oxyde de cérium et de l'oxyde de zirconium sont globalement plus efficaces que les catalyseurs qui sont soit totalement exempts des deux oxydes précités, soit exempts de seulement l'un d'entre eux.

Dans des catalyseurs tels que ci-dessus, l'oxyde de cérium et l'oxyde de zirconium, qui peuvent d'ailleurs exercer une fonction catalytique propre et/ou une fonction de simple support pour d'autres éléments catalytiques tels que platine, rhodium et autres métaux précieux, sont généralement présents sous une forme non combinée, c'est à dire que l'on retrouve ces deux constituants, au niveau du catalyseur final, sous la forme d'un simple mélange physique de particules d'oxydes bien individualisées. Ceci résulte en partie du fait que ces catalyseurs à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de zirconium sont le plus souvent obtenus par mélange intime des poudres d'oxydes correspondants, ou bien encore de précurseurs décomposables thermiquement en ces oxydes.

Or, pour diverses raisons, il se dégage au-

jourd'hui dans l'état de l'art une tendance de plus en plus marquée à essayer d'introduire et de mettre en oeuvre dans la composition du catalyseur les éléments cérium et zirconium non plus sous une forme séparée et non combinée, mais au contraire directement sous la forme d'un véritable oxyde mixte de type solution solide $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Toutefois, dans pareille situation, et il s'agit là d'une exigence tout à fait classique dans le domaine de la catalyse, il devient alors nécessaire de pouvoir disposer d'un oxyde mixte présentant une surface spécifique qui soit la plus élevée possible et aussi, de préférence, stable thermiquement. En effet, compte tenu du fait que l'efficacité d'un catalyseur est généralement d'autant plus grande que la surface de contact entre le catalyseur (phase catalytiquement active) et les réactifs est élevée, il convient que le catalyseur, tant à l'état neuf qu'après un emploi prolongé à plus ou moins hautes températures, soit maintenu dans un état le plus divisé possible, c'est à dire que les particules solides, ou cristallites, qui le constituent restent aussi petites et aussi individualisées que possible, ce qui ne peut être obtenu qu'à partir d'oxydes mixtes présentant des surfaces spécifiques élevées et relativement stables en températures.

On notera à ce niveau de l'exposé que certains oxydes mixtes de type solution solide dans le système $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ont déjà été décrits dans la littérature; toutefois leur préparation nécessite généralement une étape de calcination à relativement haute température pour obtenir une phase cubique unique, comme cela ressort par exemple de la publication de E. TANI, M. YOSHIMURA et S. SOMIYA intitulée "Revised Phase Diagram of the System $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ below 1400°C " et parue dans J. Am. Ceram. Soc., 1983, vol 66 [7], pp 506-510. Le diagramme de phase donné dans cette publication montre ainsi que pour obtenir une phase stable cristallisant dans le système cubique, il est nécessaire de procéder à des calcinations et/ou à des recuits à des températures au moins supérieures à 1000°C , ce qui est bien entendu tout à fait incompatible avec l'obtention d'un oxyde mixte de haute surface spécifique. A de telles températures de calcination, où se forme certes la solution solide désirée, la surface spécifique du produit obtenu n'excède en effet pas $10 \text{ m}^2/\text{g}$, et est même généralement inférieure à $5 \text{ m}^2/\text{g}$. En d'autres termes, les oxydes mixtes décrits dans l'art antérieur ne sont donc pas susceptibles de convenir pour des applications en catalyse.

La présente invention se propose de résoudre le problème ci-dessus.

Plus précisément encore, la présente invention vise à proposer des oxydes mixtes de type solution solide dans le système $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ qui présentent une grande surface spécifique, et ceci sur une large plage de compositions, en particulier aux teneurs élevées en zirconium.

Elle vise également à proposer des oxydes mixtes tels que ci-dessus qui conservent une surface spécifique importante même après des calcinations à des températures élevées.

Elle vise enfin à proposer un procédé de synthèse permettant d'accéder de manière simple, économique et reproductible, aux nouveaux oxydes mixtes selon l'invention.

Ainsi, à la suite d'importantes recherches menées sur la question, il a été trouvé par la Demanderesse un nouveau procédé convenant à la préparation de solutions solides vraies entre un oxyde de cérium et un oxyde de zirconium (et éventuellement un oxyde d'yttrium), l'une des originalités majeures et essentielles dudit procédé résidant dans le fait qu'il permet de mettre en oeuvre des températures de réactions si inhabituellement basses au regard de ce qui est aujourd'hui connu dans le domaine de la synthèse des solutions solides, que les produits auxquels il conduit présentent alors naturellement des surfaces spécifiques suffisamment élevées pour convenir à des applications en catalyse.

Cette découverte est à la base de la présente invention.

Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society, 60, 309 (1938)".

Par ailleurs, chaque fois que l'expression oxyde mixte à base de cérium et de zirconium est utilisée, elle doit être entendue comme visant également une composition pouvant contenir en outre de l'yttrium, en solution solide dans l'oxyde de cérium.

Un premier objet de la présente invention réside donc dans de nouvelles compositions à base d'oxydes mixtes de cérium, de zirconium, et éventuellement d'yttrium, lesdites compositions étant caractérisées par le fait qu'elles présentent une surface spécifique d'au moins 80 m²/g.

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par un procédé de synthèse permettant d'accéder à de telles compositions, ledit procédé étant caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

- (i) on prépare tout d'abord un mélange en solution aqueuse contenant, dans les proportions stoechiométriques requises, des composés solubles de cérium et de zirconium, et éventuellement d'yttrium,
- (ii) on chauffe ensuite ledit mélange,
- (iii) puis on récupère le produit réactionnel ainsi obtenu,
- (iv) et enfin, éventuellement, on calcine le produit ainsi récupéré,

ce par quoi l'on obtient une composition finale à base

d'oxydes mixtes conforme à l'invention.

Grâce au procédé selon l'invention, on peut déjà obtenir des phases pures de type oxydes mixtes à des températures de synthèse aussi basses qu'environ 100°C. Les phases ainsi formées se révèlent clairement au moyen d'analyses diffractométriques aux rayons X conduites sur les produits par la suite calcinés à environ 400°C. L'étape de calcination permet donc essentiellement de développer la cristallinité des solutions solides et/ou d'ajuster leur surface spécifique à une valeur finale désirée pour une application donnée.

Mais d'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets destinés à l'illustrer.

Les compositions selon l'invention se caractérisent donc avant tout par leurs surfaces spécifiques extrêmement élevées, à savoir supérieures à 80 m²/g.

Avantageusement, les compositions selon l'invention présentent une surface spécifique d'au moins 100 m²/g, de préférence encore d'au moins 140°C m²/g, et encore plus préférentiellement d'au moins 150 m²/g.

En outre, selon une autre caractéristique des compositions selon l'invention, lorsque l'on soumet ces dernières à des températures de calcination relativement élevées, comme cela peut être le cas par exemple au cours de leur utilisation dans le domaine de la catalyse, notamment dans des pôts d'échappement, elles continuent encore à présenter une surface spécifique tout à fait convenable; ainsi, portées à 800°C, les compositions selon l'invention conservent une surface spécifique qui est d'au moins 30 m²/g, de préférence d'au moins 40 m²/g, et encore plus préférentiellement d'au moins 50 m²/g, et lorsque ces compositions sont portées à 900°C, lesdites surfaces sont conservées à des valeurs d'au moins 20 m²/g, de préférence d'au moins 30 m²/g.

En d'autres termes, les compositions selon l'invention présentent, au niveau de leurs surfaces spécifiques, une très bonne stabilité thermique.

La présence des éléments cérium et zirconium (et éventuellement yttrium) au sein des compositions selon l'invention peut être mise en évidence par de simples analyses chimiques, alors que les analyses classiques en diffraction X indiquent la forme sous laquelle cette présence existe.

Ainsi, comme indiqué précédemment dans la description, les éléments susmentionnés sont présents dans les compositions selon l'invention sous une forme combinée de type essentiellement, et de préférence totalement, solutions solides ou oxydes mixtes. Les spectres en diffraction X de ces compositions ne révèlent en effet, au sein de ces dernières, l'existence que d'une seule phase identifiable (absence de phase secondaire parasite détectable) et

qui correspond en fait à celle d'un oxyde cérique cristallisé dans le système cubique et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par rapport à un oxyde cérique pur, traduisant ainsi l'incorporation du zirconium (éventuellement de l'yttrium) dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

Les oxydes mixtes monophasiques selon l'invention répondent globalement à la formule générale $Ce_x Zr_{1-x} O_2$ dans laquelle x peut être compris entre 0,4 et 1, cette dernière valeur étant exclue. Avantagusement, x peut être supérieur à 0,5.

Plus particulièrement x pourra être compris entre 0,4 et 0,9 et encore plus particulièrement entre 0,5 et 0,9.

On voit donc que les solutions solides à hautes surfaces spécifiques conformes à l'invention peuvent varier dans une gamme très large de composition. La teneur limite supérieure en zirconium dans la composition n'est en fait imposée que par la seule limite de solubilité de cette espèce dans l'oxyde de cérium.

Dans tous les cas, et même en particulier aux concentrations importantes en zirconium (notamment supérieures à 10% atomique), les compositions selon l'invention, outre le fait d'avoir des surfaces spécifiques très élevées et stables, continuent à se présenter sous une forme parfaitement monophasique et du type CeO_2 cubique.

Dans le but, enfin, d'illustrer concrètement la signification de la formule donnée ci-avant, on peut noter ici qu'à une composition d'oxyde mixte conforme à l'invention contenant par exemple 30 % atomique de zirconium en solution solide dans l'oxyde de cérium, correspondra alors globalement la formule $Ce_{0,7} Zr_{0,3} O_2$.

Le procédé de synthèse des compositions selon l'invention va maintenant être développé plus en détails.

Comme indiqué précédemment, la première étape du procédé selon l'invention consiste donc à préparer un mélange, en phase aqueuse, contenant au moins un composé soluble de cérium et au moins un composé soluble de zirconium et, éventuellement, au moins un composé soluble de l'yttrium. Le mélange peut être indifféremment obtenu soit à partir de composés initialement à l'état solide que l'on introduira par la suite dans un pied de cuve d'eau, soit encore directement à partir de solutions de ces composés puis mélange, dans un ordre quelconque, desdites solutions.

A titre de composés solubles dans l'eau du cérium, on peut citer notamment les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacal par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. La solution de sels de cérium IV peut contenir sans inconvénient du cérium à l'état cérique mais il est souhaitable

qu'elle contienne au moins 85% de cérium IV. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel cérique, par exemple le carbonate cérique, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également, de préférence, utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate cérique tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui constitue ici une matière première de choix.

On notera ici que la solution aqueuse de sels de cérium IV peut présenter une certaine acidité libre initiale, par exemple une normalité variant entre 0,1 et 4 N.

Selon la présente invention, il est autant possible de mettre en oeuvre une solution initiale de sels de cérium IV présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, qu'une solution qui aura été préalablement neutralisée de façon plus ou moins poussée par ajout d'une base, telle que par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque, de manière à limiter cette acidité. On peut alors, dans ce dernier cas, définir de manière pratique un taux de neutralisation (r) de la solution initiale de cérium par l'équation suivante :

$$r = \frac{n_3 - n_2}{n_1}$$

dans laquelle n_1 représente le nombre total de moles de $Ce IV$ présentes dans la solution après neutralisation; n_2 représente le nombre de moles d'ions OH^- effectivement nécessaires pour neutraliser l'acidité libre initiale apportée par la solution aqueuse de sel de cérium IV; et n_3 représente le nombre total de moles d'ions OH^- apportées par l'addition de la base. Lorsque la variante "neutralisation" est mise en oeuvre, on utilise dans tous les cas une quantité de base qui doit être impérativement inférieure à la quantité de base qui serait nécessaire pour obtenir la précipitation totale de l'espèce hydroxyde $Ce(OH)_4$ ($r=4$). Dans la pratique, on se limite ainsi à des taux de neutralisation n'excédant pas 1, et de préférence encore n'excédant pas 0,5.

A titre de composés solubles du zirconium utilisables dans le procédé de l'invention, on peut par exemple citer les sels du type sulfate de zirconium, nitrate de zirconyle ou bien encore chlorure de zirconyle. On notera que le nitrate de zirconyle convient particulièrement bien.

Enfin, lorsque l'on désire obtenir une composition finale contenant également de l'yttrium en solution solide, on peut mettre en oeuvre des composés solubles de l'yttrium tels que nitrates, acétates ou halogénures, en particulier chlorures, par exemple.

On notera que les composés du cérium, du zirco-

nium et éventuellement de l'yttrium listés ci-dessus et susceptibles d'être mis en oeuvre dans la préparation du mélange initial, ne sont bien entendu donnés qu'à titre illustratif et nullement limitatif.

Les quantités de cérium, de zirconium, et éventuellement d'yttrium, présentes dans le mélange doivent correspondre aux proportions stœchiométriques requises pour l'obtention de la composition finale désirée.

Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément à la deuxième étape du procédé selon l'invention (étape (ii)), à son chauffage. La température à laquelle est menée ce traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, peut être comprise entre 80°C et la température critique du milieu réactionnel. Elle peut être plus particulièrement d'au moins 120°C. A titre d'exemple, cette température peut être comprise entre 80 et 350°C, de préférence entre 90 et 200°C et encore plus particulièrement entre 120 et 200°C.

Ce traitement peut être conduit, selon les conditions de températures retenues, soit sous pression normale atmosphérique, soit sous pression telle que par exemple la pression de vapeur saturante correspondant à la température du traitement thermique. Lorsque la température de traitement est choisie supérieure à la température de reflux du mélange réactionnel (c'est à dire généralement supérieure à 100°C), par exemple choisie entre 150 et 350°C, on conduit alors l'opération en introduisant le mélange aqueux contenant les espèces précitées dans une enceinte cloîsée (réacteur fermé plus couramment appelé autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé varie entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

Durant le traitement thermique, le pH du milieu réactionnel varie généralement entre environ 0 et 2 au début du traitement et environ 0 et 3 à la fin de celui-ci.

Le chauffage peut être conduit soit sous atmosphère d'air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut ainsi atteindre la température réactionnelle fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs étant données à titre tout à fait indicatif.

A l'issue de l'étape (ii) de chauffage, on récupère un produit solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que par exemple filtration, décantation, essorage ou centrifugation.

Si nécessaire, pour compléter la précipitation du produit, on peut introduire, directement après l'étape de chauffage, une base telle que par exemple une solution d'ammoniacale, dans le milieu de précipitation. Cette étape permet ainsi d'augmenter les rendements de récupération en l'espèce obtenue.

On notera qu'il est bien entendu possible de répéter une ou plusieurs fois, à l'identique ou non, une étape de chauffage/précipitation telle que ci-dessus définie, en mettant alors en oeuvre par exemple des cycles de traitements thermiques.

Le produit tel que récupéré peut ensuite être soumis à des lavages, qui sont alors opérés de préférence avec une solution d'ammoniacale. Pour éliminer l'eau résiduelle, le produit lavé peut enfin, éventuellement, être séché, par exemple à l'air, et ceci à une température qui peut varier entre 80 et 300°C, de préférence entre 100 et 150°C, le séchage étant poursuivi jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Dans une dernière étape du procédé selon l'invention (étape (iv)), qui n'est pas obligatoire, le produit récupéré, après éventuellement lavage et/ou séchage, peut ensuite être calciné. Cette calcination permet de développer la cristallinité de la phase solution solide formée, et elle peut être également ajustée et/ou choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure réservée à la composition selon l'invention, et ceci en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en oeuvre est plus élevée. Une telle calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte n'est bien évidemment pas exclue.

Comme souligné ci-avant dans la description, il est possible, grâce au procédé selon l'invention, d'obtenir des solutions solides en mettant en oeuvre des températures de synthèse exceptionnellement basses, de l'ordre de 100°C, ces solutions solides présentant alors les surfaces spécifiques les plus élevées. Aussi, dans la pratique, lorsqu'une étape finale de calcination est mise en oeuvre, on limite généralement la température de calcination à un intervalle de valeurs comprises entre 200 et 1000°C, de préférence comprises entre 400 et 800°C.

Même après des calcinations à températures élevées, c'est à dire en particulier des températures supérieures à celles qui sont strictement nécessaires pour mettre clairement en évidence par rayons X la formation de la solution solide désirée, les compositions selon l'invention conservent des surfaces spécifiques tout à fait acceptables.

Ainsi, les surfaces spécifiques remarquablement élevées des nouvelles compositions selon l'invention

font que ces dernières peuvent trouver de très nombreuses applications. Elles sont ainsi particulièrement bien adaptées pour être utilisées dans le domaine de la catalyse, comme catalyseurs et/ou comme supports de catalyseurs. Elles peuvent être employées comme catalyseurs ou supports de catalyseurs pour effectuer diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénéation, le réformage, le réformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'isomérisation, la dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus; le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne; la démetalation, la méthanation, la shift conversion.

Toutefois, une des applications les plus importantes des compositions selon l'invention réside bien entendu, comme déjà souligné ci-avant dans la description, dans l'utilisation de ces dernières comme constituants pour catalyseurs destinés au traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne. Ainsi, dans cette application, la composition selon l'invention est mélangée généralement à de l'alumine avant ou après imprégnation par des éléments catalytiquement actifs, tels que des métaux précieux, ce mélange étant ensuite soit mis en forme pour former des catalyseurs, par exemple sous forme de billes, soit utilisé pour former un revêtement d'un corp réfractaire tel qu'un monolithe en céramique ou métallique, ce revêtement étant bien connu dans l'état de l'art sous le terme de "wash-coat".

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1

Cet exemple illustre l'invention dans le cadre de la préparation d'un oxyde mixte de cérium et de zirconium de formule $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$.

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte ci-dessus, on mélange une première solution de nitrate de zirconyle $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec une deuxième solution de nitrate cérique dont l'acidité libre initiale a été préalablement neutralisée par ajout d'ammoniaque jusqu'à l'obtention d'un taux de neutralisation r (tel que défini ci-avant dans la description) égal à 0,5.

Le mélange ainsi obtenu est ensuite placé dans un autoclave (autoclave PARR) pour y subir un traitement thermique à 160°C pendant 4 heures.

A l'issue de ce traitement, le produit obtenu est récupéré par filtration, puis lavé par une solution d'ammoniaque 2 M, et enfin séché pendant une nuit dans une étuve à 80 °C.

On soumet enfin le produit à une étape de calci-

nation sous air à 400°C pendant 6 heures.

La surface spécifique BET du produit ainsi calciné est alors de 153 m²/g.

Le diagramme de diffraction X de ce produit est donné à la figure 1, courbe a. Par rapport au spectre de diffraction X d'un oxyde cérique pur préparé dans les mêmes conditions que ci-dessus mais en l'absence de zirconium (Figure 1, courbe b), on observe pour le produit de l'invention un décalage net de la position des pics de diffraction vers les grands angles, ce qui traduit l'incorporation du zirconium dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium. En outre, seuls les pics correspondant à la phase cubique de type CeO_2 peuvent être décelés sur le diagramme de diffraction X du produit, sans que l'on puisse détecter de phase secondaire parasite.

Ce point est d'ailleurs confirmé lorsque l'on procède sur le produit de l'invention à une deuxième calcination opérée cette fois à 700°C pendant 2 heures. Le spectre de diffraction X du produit ainsi obtenu (Figure 2) ne montre en effet toujours qu'une phase cristalline unique. De plus, dans ces conditions, le degré de cristallisation du produit est suffisant pour que l'on puisse mesurer le paramètre de maille de la phase cubique de type CeO_2 obtenue. La valeur mesurée de ce paramètre de maille est alors de 5,36 Å (0,536 nm). Elle est en très bon accord avec la valeur qui peut être estimée à partir de la publication de E. TANI *et al* susmentionnée pour un oxyde mixte de composition $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ (cf. "évaluation de l'évolution du paramètre de maille dans le système CeO_2 - ZrO_2 en fonction du taux de substitution des atomes de cérium par ceux de zirconium") et qui est alors également de 5,36 Å (0,536 nm).

Ces résultats démontrent donc clairement que, selon la présente invention, on est en présence au plus dès 400°C d'une phase de type solution solide $\text{Ce}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_2$ qui présente alors une surface spécifique BET de 153 m²/g.

Exemple 2

Cet exemple illustre l'invention dans le cadre de la préparation d'un oxyde mixte de cérium, de zirconium et d'yttrium de formule $\text{Ce}_{0,85}\text{Zr}_{0,30}\text{Y}_{0,05}\text{O}_2$.

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte ci-dessus, on mélange sous agitation (a) une solution de nitrate cérique présentant une acidité libre de 0,62 N, (b) une solution de nitrate de zirconyle et (c) une solution de nitrate d'yttrium.

Le mélange est ensuite traité thermiquement à 150°C pendant 4 heures dans un autoclave, et ceci sous agitation mécanique constante du milieu.

A l'issue de ce traitement, on introduit dans la suspension obtenue une solution d'ammoniaque de manière à porter le pH à 9,5, le tout étant ensuite agité pendant 30 minutes pour homogénéisation.

On récupère alors par filtration un produit qui est ensuite essoré puis remis en suspension dans de l'eau. Cette suspension est alors chauffée à 100°C pendant 1 heure.

Le produit est à nouveau filtré puis séché dans une étuve à 120°C.

Le produit séché est enfin calciné sous air à trois températures différentes pendant 6 heures, à savoir 400°C, 800°C et 900°C; les surfaces spécifiques des produits obtenus sont alors, et respectivement, de 157 m²/g, 53 m²/g et 39 m²/g.

Le diagramme de diffraction X du produit obtenu après calcination à 800°C pendant 6 heures est donné à la figure 3.

Le paramètre de maille mesuré est alors de 5,33 Å (0,533 nm), ce qui correspond à nouveau au paramètre de maille théorique qui peut être estimée à partir de la publication de TANI *et al* susmentionnée.

Exemple 3

Cet exemple illustre l'invention dans le cadre de la préparation d'un oxyde mixte de cérium et de zirconium de formule $\text{Ce}_{0,83}\text{Zr}_{0,17}\text{O}_2$.

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte ci-dessus, on mélange une solution de nitrate de zirconyle avec une solution de nitrate cérique dont l'acidité libre initiale a été préalablement neutralisée par de l'ammoniaque de manière à obtenir un taux de neutralisation r égal à 0.

Le mode opératoire ensuite suivi est alors rigoureusement identique à celui de l'exemple 2.

Les surfaces spécifiques, aux différentes températures de calcination (6 heures), des produits finaux obtenus sont alors les suivantes :

- 400°C : 118 m²/g
- 800°C : 35 m²/g
- 900°C : 26 m²/g

Le produit calciné à 800°C présente une phase solution solide cubique, dont le paramètre de maille mesuré est de 5,38 Å (0,538 nm).

Exemple 4

Cet exemple illustre l'invention dans le cadre de la préparation d'un oxyde mixte de formule identique à celle de l'exemple 2 ($\text{Ce}_{0,65}\text{Zr}_{0,30}\text{Y}_{0,05}\text{O}_2$), mais en suivant un mode opératoire différent de celui de l'exemple 2 (non mise en oeuvre d'une étape d'autoclavage à 150°C).

Le mélange aqueux préparé à l'exemple 2 subit ici le cycle de traitement thermique (chauffage) suivant :

- premier chauffage à 100°C pendant 2H30
- refroidissement du mélange à 45°C en 60 minutes
- ajout d'ammoniaque de manière à amener le

pH du milieu à une valeur comprise entre 9 et 9,5

- deuxième chauffage à 100°C pendant 1 heure
- refroidissement à la température ambiante.

Le produit est ensuite récupéré par filtration puis séché dans une étuve à 120°C.

Les surfaces spécifiques, aux différentes températures de calcination (6 heures), des produits finaux obtenus sont alors les suivantes :

- 400°C : 112 m²/g
- 800°C : 54 m²/g
- 900°C : 33 m²/g

Le produit obtenu après calcination à 800 °C présente une phase solution solide cubique, dont le paramètre de maille mesuré est de 5,33 Å (0,533 nm).

Le spectre de diffraction X de ce produit est donné à la figure 4.

Exemple 5

Cet exemple illustre l'invention dans le cadre de la préparation d'un oxyde mixte de formule identique à celle de l'exemple 3 ($\text{Ce}_{0,83}\text{Zr}_{0,17}\text{O}_2$), mais selon un mode opératoire différent (pas de mise en oeuvre d'étape d'autoclavage à 150°C).

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde mixte désiré, on mélange tout d'abord une solution de nitrate de zirconyle avec une solution de nitrate de cérium présentant une acidité libre de 0,62 N.

Le mélange ainsi préparé est ensuite traité en suivant rigoureusement le mode opératoire donné à l'exemple 4.

Les surfaces spécifiques, aux différentes températures de calcination (6 heures), des produits finaux obtenus sont alors les suivantes :

- 400°C : 151 m²/g
- 800°C : 57 m²/g
- 900°C : 33 m²/g.

Le produit obtenu après calcination à 800°C est une phase solution solide cubique dont le paramètre de maille mesuré est de 5,36 Å (0,536 nm).

Le spectre de diffraction X de ce produit est donné à la figure 5.

Exemple 6 (comparatif)

Dans cet exemple, on cherche à préparer un oxyde mixte de formule identique à celle de l'exemple 2 ($\text{Ce}_{0,65}\text{Zr}_{0,30}\text{Y}_{0,05}\text{O}_2$), mais en mettant en oeuvre une voie classique par imprégnation.

Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention d'un oxyde mixte de formule ci-dessus, on imprègne un oxyde cérique CeO_2 de qualité commerciale présentant une surface spécifique de 250 m²/g (produit commercialisé par la Société RHONE-POULENC) au moyen d'une première solution de nitrate de zirconyle, le produit ainsi imprégné

étant ensuite séché à 110°C sous air, puis on imprègne le produit séché au moyen d'une deuxième solution d'acétate d'yttrium $Y(C_2H_3O_2)_3 \cdot 4H_2O$, et le produit ainsi imprégné est à nouveau séché sous air à 110°C.

L'oxyde cérique ainsi imprégné de zirconium et d'yttrium est ensuite calciné pendant 6 heures à 900°C.

Le diagramme de diffraction X du produit alors obtenu est donné à la figure 6.

L'analyse du spectre montre l'existence de pics de diffraction attribuables à la présence d'une phase d'oxyde de zirconium ZrO_2 , démontrant ainsi qu'une phase pure de type oxyde mixte n'a pu être obtenue.

La surface spécifique de ce produit est de 20 m²/g.

Revendications

1- Composition à base d'un oxyde mixte de cérium et de zirconium, caractérisée par le fait qu'elle présente une surface spécifique d'au moins 80 m²/g.

2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite surface spécifique est d'au moins 100 m²/g.

3- Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que ladite surface spécifique est d'au moins 140 m²/g, et de préférence d'au moins 150 m²/g.

4- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, après calcination à 800°C, elle présente une surface spécifique d'au moins 30 m²/g.

5- Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce que ladite surface spécifique est d'au moins 40 m²/g, et de préférence d'au moins 50 m²/g.

6- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, après calcination à 900°C, elle présente une surface spécifique d'au moins 20 m²/g.

7- Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que ladite surface spécifique est d'au moins 30 m²/g.

8- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle répond globalement à la formule $Ce_x Zr_{1-x} O_2$ dans laquelle x est un nombre compris entre 0,4 et 1, cette dernière valeur étant exclue.

9- Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que x est compris entre 0,4 et 0,9.

10- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'yttrium en solution solide.

11- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une structure cristallisée dans un système à phase cubique de type CeO_2 .

12- Procédé de préparation d'une composition

telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

(i) on prépare un mélange aqueux contenant, dans des proportions correspondant à la stoechiométrie du produit désiré, des composés solubles de cérium et de zirconium, et éventuellement d'yttrium,

(ii) on chauffe ensuite ledit mélange,

(iii) on récupère le produit réactionnel ainsi obtenu,

(iv) et enfin, éventuellement, on calcine le produit récupéré.

13- Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé soluble de cérium est choisi, seul ou en mélange, parmi les nitrates et nitrate cérammoniacal.

14- Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on utilise du nitrate cérique.

15- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on utilise une solution de nitrate cérique provenant de l'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux.

16- Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que ledit composé soluble de zirconium est choisi, seul ou en mélange, parmi le sulfate de zirconium, le nitrate de zirconyle ou le chlorure de zirconyle.

17- Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on utilise du nitrate de zirconyle.

18- Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que ledit chauffage est conduit à une température comprise entre 80°C et la température critique du mélange.

19- Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que ladite température est comprise entre 80 et 350°C, de préférence entre 90 et 200°C.

20- Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 19, caractérisé en ce que, après ladite étape de chauffage, on rajoute une base dans le milieu de précipitation.

21- Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que ladite base est une solution d'ammoniacale.

22- Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 21, caractérisé en ce que le produit réactionnel récupéré est ensuite lavé, de préférence avec une solution d'ammoniacale.

23- Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 22, caractérisé en ce que le produit réactionnel récupéré, et éventuellement lavé, est séché.

24- Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 23, caractérisé en ce que ladite calcination est conduite à une température comprise entre 200°C et 1000°C.

25- Utilisation d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou obtenue selon un procédé tel que défini à l'une quel-

conque des revendications 12 à 24, pour la fabrication de catalyseurs ou de supports de catalyseurs.

26- Catalyseur du type comprenant un support poreux et des éléments catalytiquement actifs, caractérisé en ce que ledit support poreux comprend de l'alumine en mélange avec une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications 12 à 24.

27- Catalyseur de type monolithe comprenant une structure réfractaire (support) revêtue par une couche poreuse sur laquelle sont déposés des éléments catalytiquement actifs, caractérisé en ce que ladite couche poreuse comprend de l'alumine en mélange avec une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications 12 à 24.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

9

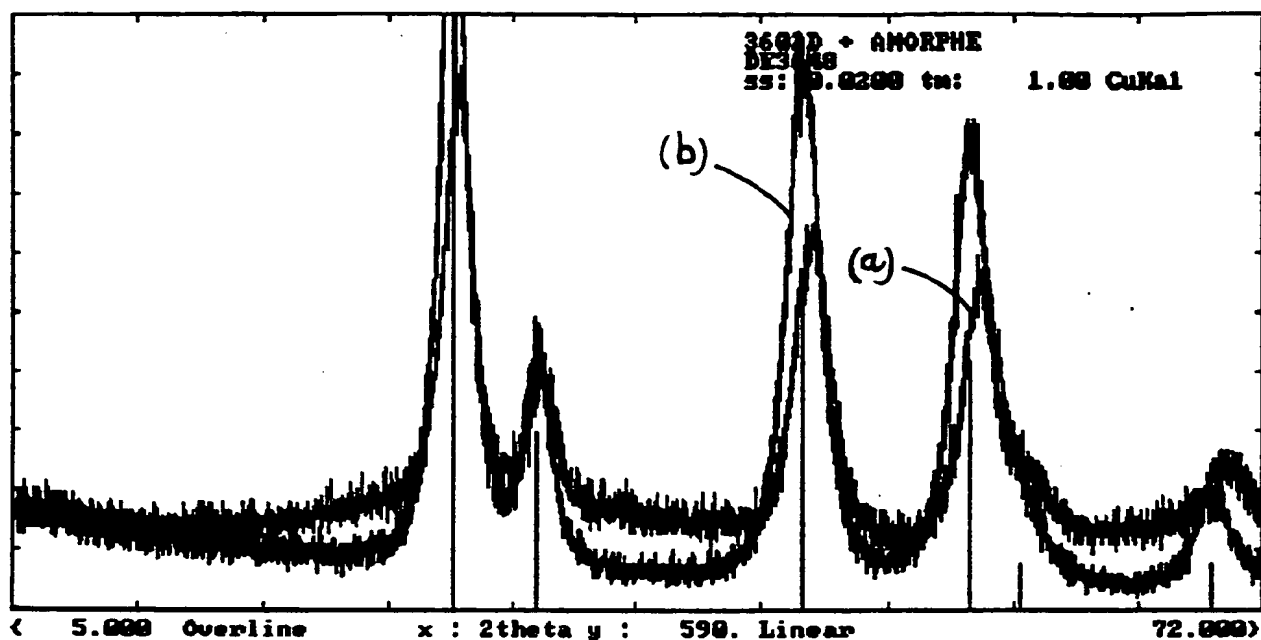


FIG. 1

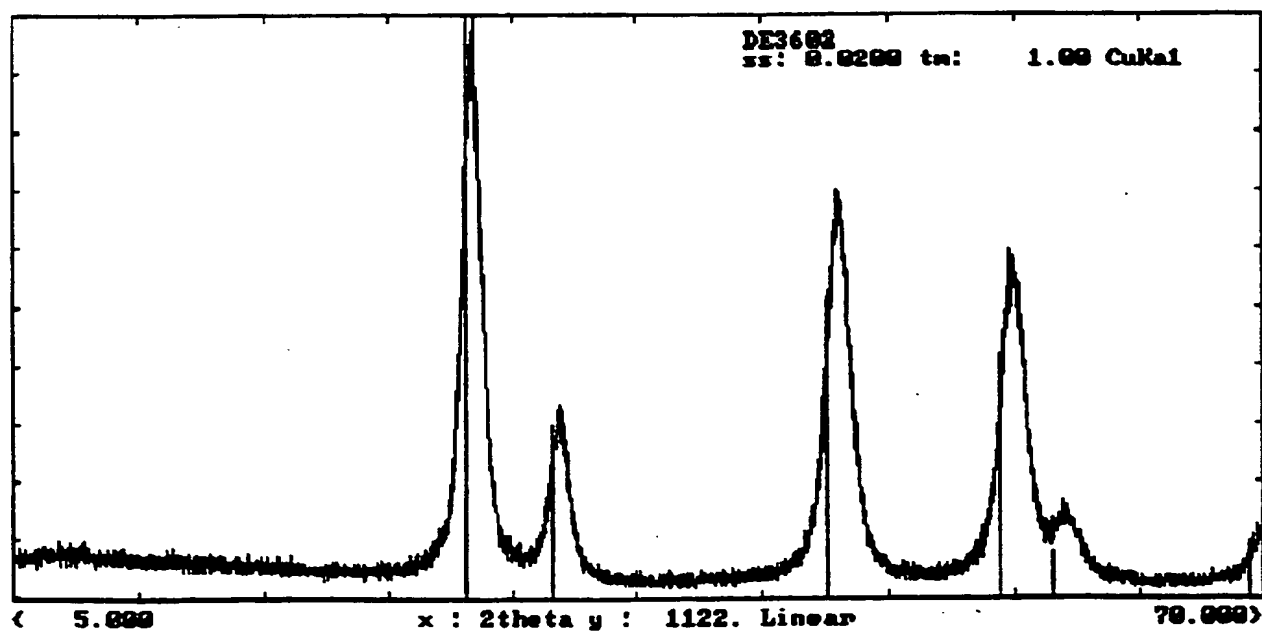


FIG. 2

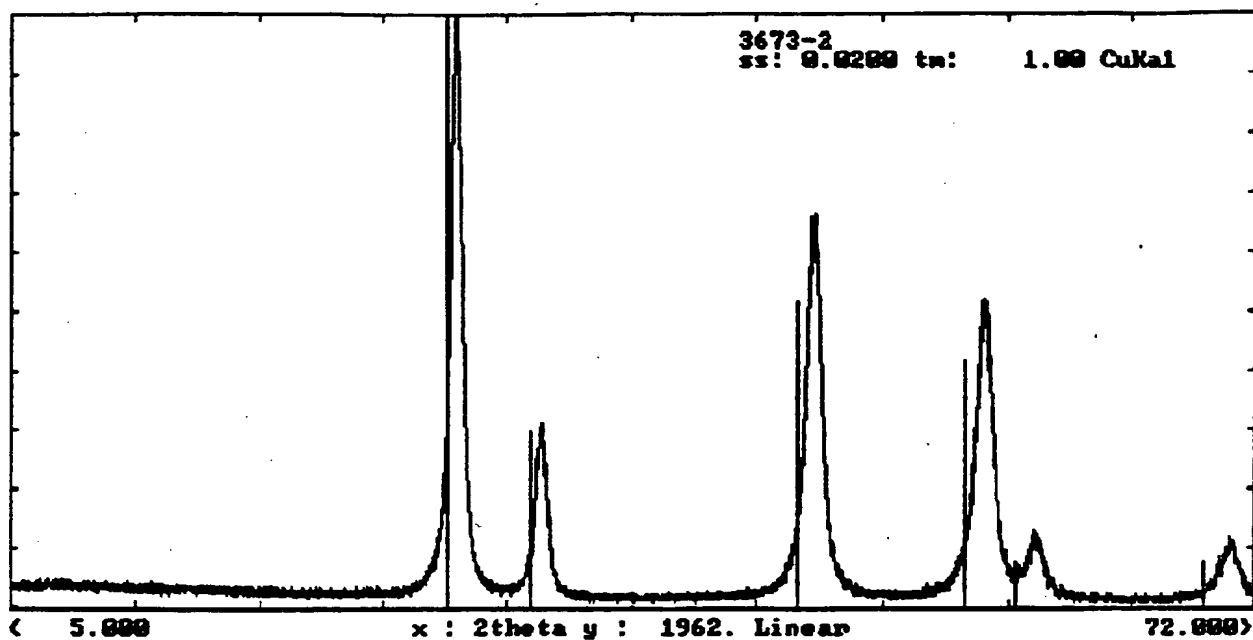


Fig. 3

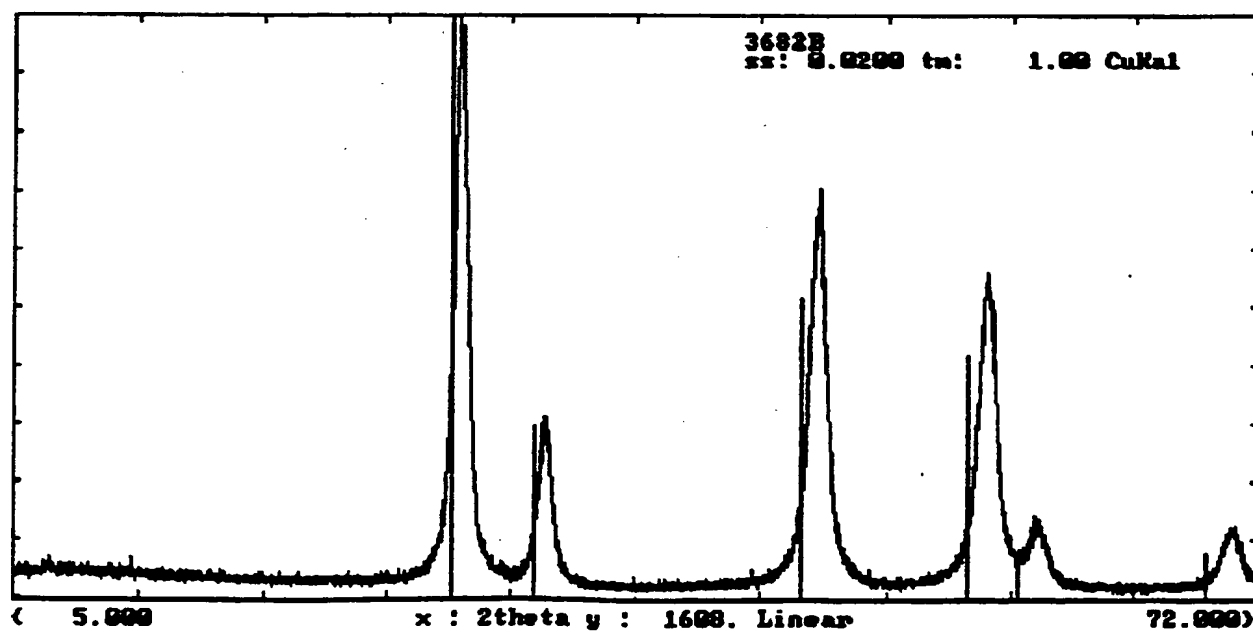


FIG. 4

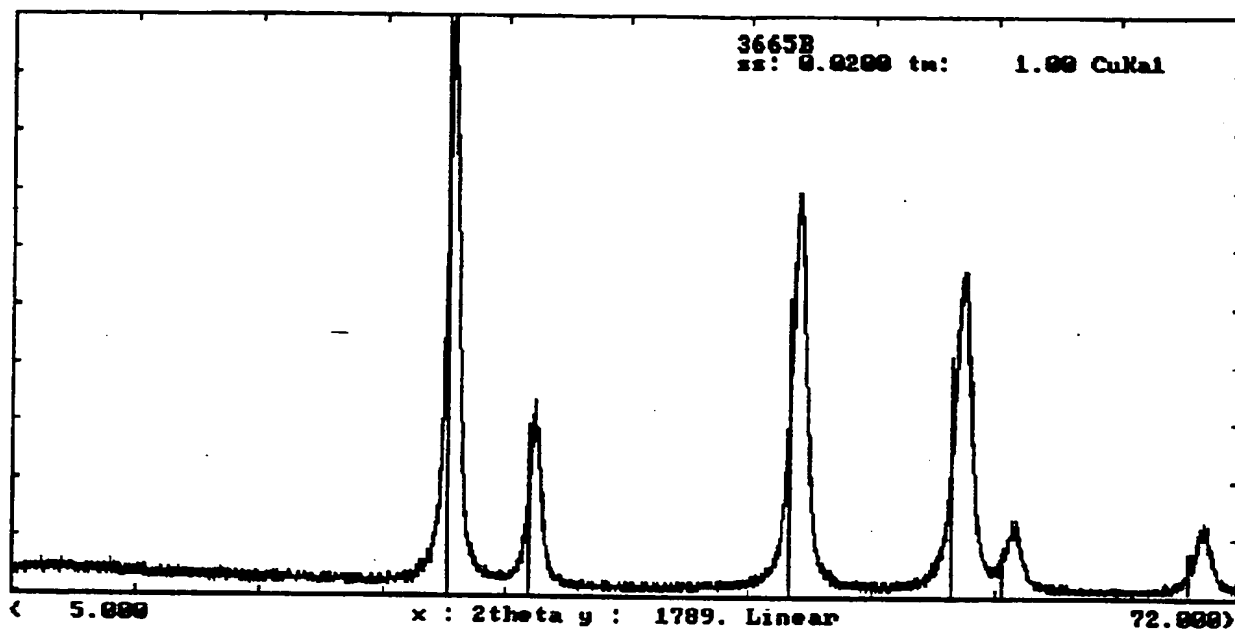


FIG. 5

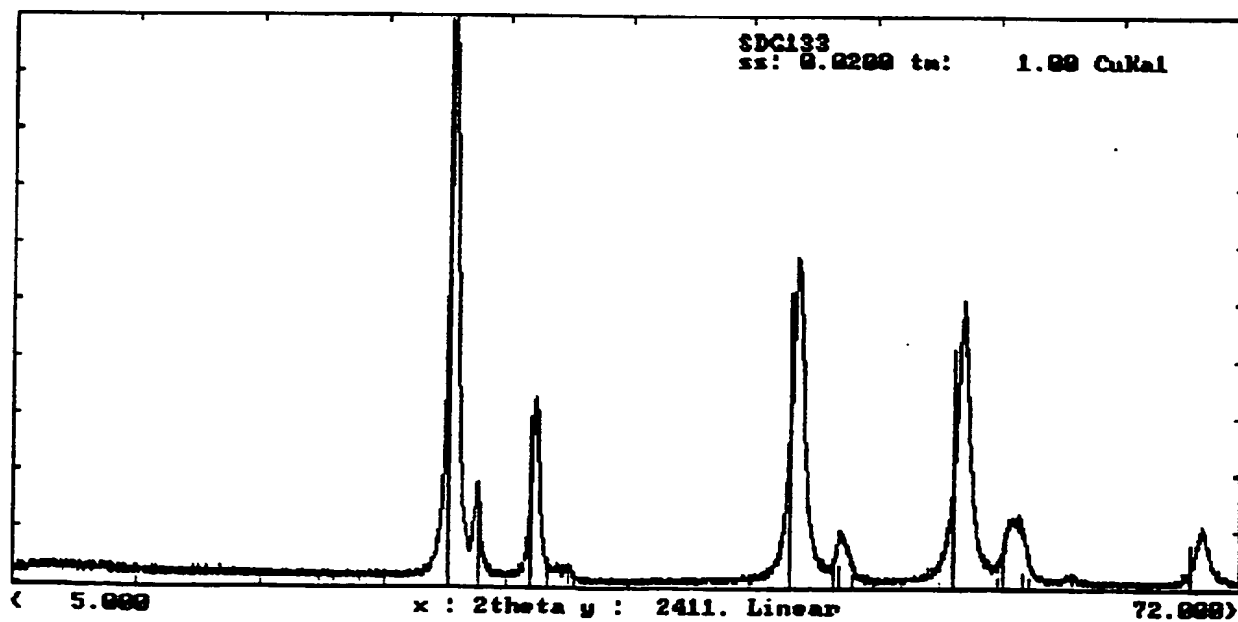


FIG. 6



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 93 40 3030

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.CLS)
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-118001 & JP-A-4 055 315 (DAINICHISEIKA COLOR CHEM) * abrégé *	1-3,8,9	C01G25/00 C01G25/02 B01J23/10
A	& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 249 (C-0948) & JP-A-40 055 315 (DAINICHISEIKA COLOR & CHEM) * abrégé *	12,16, 24,25	
X	--- DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-205196 & JP-A-3 131 343 (NISSAN MOTOR KK) * abrégé * & PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 341 (C-0863) & JP-A-31 031 343 (NISSAN MOTOR CO LTD) * abrégé *	8-10, 12-14, 25-27	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CLS) C01G
X	--- FR-A-2 590 887 (RHONE POULENC SPECIALITES CHIMIQUES) * le document en entier *	1,6,7,10	
A	--- DE-A-34 08 096 (TOYO SODA MANUFACTURING) * le document en entier *	12-14, 16,18,19	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14 Mars 1994	Examinateur LIBBERECHT, E
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 150 (01.92) (P4/C3)

THIS PAGE BLANK (USPTO)